

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. August 2005 (25.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/077883 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 201/02**,
203/06

(74) **Anwalt: UPPENA, Franz**; Patente, Marken & Lizenzen,
Chemetall GmbH, Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt/Main
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001505

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2005 (15.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 007 706.1
16. Februar 2004 (16.02.2004) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **DYNAMIT NOBEL GMGH EXPLOSIVSTOFF-
UND SYSTEMTECHNIK** [DE/DE]; Kalkstrasse 218,
51377 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **ANTES, Jürgen**
[DE/DE]; Weingartenerstrasse 47, 76229 Karlsruhe (DE).
BOSKOVIC, Dusan [YU/DE]; Kreuzstrasse 33, 76133
Karlsruhe (DE). **HAASE, Jürgen** [DE/DE]; Mozart
Strasse 19, 45731 Waltrop (DE). **LÖBBECKE, Ste-
fan** [DE/DE]; Augustastraße 9, 76137 Karlsruhe (DE).
RULOFF, Cornelius [DE/DE]; Gisbert-Cremer-Strasse
82, 51373 Leverkusen (DE). **TÜRCKE, Tobias** [DE/DE];
Striederstrasse 4, 76131 Karlsruhe (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF LIQUID NITRATE ESTERS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLÜSSIGEN NITRATESTERN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the production of liquid nitrate esters, e.g. nitro-glycerine, wherein an alcohol
is esterified by means of nitrating acid and the reaction takes place in one or several microreactors.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern, z.B. Nitroglycerin, bei dem
ein Alkohol mittels Nitriersäure verestert wird, wobei die Reaktion in einem oder mehreren Mikroreaktoren durchgeführt wird.



WO 2005/077883 A1

Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern.

Flüssige Nitratester, z.B. Glycerin-trinitrat (Nitroglycerin), werden durch Reaktion von Nitriersäure (Gemisch aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Schwefeltrioxid) mit einem Alkohol, z.B. Glycerin, gewonnen (vgl. Winnacker, 5 Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, 1986, Seiten 359 bis 402). Die Herstellung und Handhabung von Nitroglycerin ist mit Gefahren verbunden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen 10 Nitratestern, wie Nitroglycerin, bereitzustellen, das sicherer als die bisher bekannten Verfahren ist.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern mit den Merkmalen des Hauptanspruchs. Vorzugsweise Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens finden sich in den 15 Unteransprüchen.

Mikroreaktoren oder Mikromischer sind stark miniaturisierte Rohr-Reaktoren mit Kanaldimensionen im sub-Millimeterbereich bzw. Volumina im sub-Milliliterbereich und als solche bekannt. Beschreibungen finden sich z. B. in:

V.Hessel und H.Löwe, "Mikroverfahrenstechnik: Komponenten, Anlagen- 20 konzeption, Anwenderakzeptanz", Chem.Ing.Techn. 74, 2002, Seiten 17-30, 185-207 und 381-400.

J.R.Burns, C.Ramshaw, C., "A Microreactor for the Nitration of Benzene and Toluene", in: Proceed. 4th Int. Conference on Microreaction Technology (IMRET 4), 2000, Atlanta, USA.

S.Löbbecke et al., "The Potential of Microreactors for the Synthesis of Energetic Materials", 31st Int. Annu. Conf. ICT; Energetic Materials – Analysis, Diagnostics and Testing, 33, 27 – 30 June 2000, Karlsruhe, Germany.

Überraschend wurde gefunden, dass sich die Veresterung von Alkoholen mittels
5 Nitriersäure in einem Mikroreaktor durchführen lässt und das gefundene
Verfahren nicht zuletzt unter Sicherheitsaspekten die folgenden Vorteile aufweist:

- Ein geringeres *hold up* während der Veresterungsreaktion und der Aufarbeitungsschritte in den Anlagenteilen verringert die zu handhabenden gefährlichen Substanzmengen in den g-Mengenbereich.
- 10 - Das thermische Explosionsrisiko wird deutlich vermindert, da durch das sehr große Oberflächen-zu-Volumenverhältnis in den miniaturisierten Reaktorstrukturen lokale Überhitzungen (*hot spots*) sicher vermieden werden können.
- Die sehr kurzen An- und Abfahrzeiten des Prozesses verringern zu entsorgende bzw. anderweitig aufzuarbeitende, nicht spezifikationsgerechte
15 Produktströme.
- Die kurzen An- und Abfahrzeiten reduzieren weiterhin das Gefahrenpotenzial, da gerade in diesen Prozessphasen, in denen noch kein *Steady-State* vorliegt, die größten Prozessschwankungen auftreten (können).
- Kurze Reaktions- und Verweilzeiten senken das Sicherheitsrisiko allgemein.
- 20 - Durch die kontinuierliche Fahrweise kann der Personaleinsatz prinzipiell vermindert werden.
- Das Verfahren führt zur Reaktionsbeschleunigung und damit zu verkürzten Reaktionszeiten, weil deutlich höhere Reaktionstemperaturen (30 bis 50 °C anstatt der sonst üblichen 25 bis 30 °C) realisierbar sind, ohne dabei das
25 Sicherheitsrisiko zu erhöhen.
- Das Verfahren gewährleistet eine vollständig isotherme Fahrweise.
- Die Abwasserströme können signifikant um bis zu 75 % gesenkt werden.
- Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die Möglichkeit, sowohl kleine als auch große Produktmengen skalierbar und wirtschaftlich zu produzieren, da
30 kaum hergestellte Nitratester-Mengen beim An- und Abfahren der Anlage

verloren gehen. Die Produktionsmengen können dem Bedarf flexibel angepasst werden.

Grundsätzlich geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind Mikroreaktoren, in denen Fluidströme miteinander vermischt werden. Beispielfhaft genannt seien
5 hier Mikroreaktoren, die nach dem split and recombine Prinzip arbeiten oder Mikroreaktoren, die nach dem Multilaminationsprinzip arbeiten, oder Mikroreaktoren, die Fluidströme auf einfache Weise in einer T-Stück-artigen Konfiguration kontaktieren.

Bei einem nach dem split and recombine Prinzip arbeitenden Mikroreaktor
10 werden die Fluidströme aufgespalten und nach Durchlaufen unterschiedlicher Wegstrecken wieder zusammengeführt. Die mehrfache Wiederholung dieser Strömungsführung, beispielsweise in mehrfach angeordneten parallelen Mikrokanälen, führt zu einer effektiven Vermischung der Flüssigkeitsströme. Die Kanalinnendurchmesser der Mikrokanalstrukturen solcher Mikroreaktoren liegen
15 bei ca. 50 bis 3000 μm Durchmesser. Die Länge der parallelen Mikrokanalstrukturen kann zwischen 1 und 50 mm, vorzugsweise zwischen 15 und 20 mm variieren.

Bei einem nach dem Multilaminationsprinzip arbeitenden Mikroreaktor werden die einzelnen Fluidströme zunächst in parallele Lamellenströme aufgeteilt, ehe sie
20 alternierend mit dem zweiten multilaminierten Fluidstrom vereint und somit vermischt werden. Die Kanalinnendurchmesser der Mikrokanalstrukturen solcher Mikroreaktoren liegen bei ca. 50 bis 3000 μm Durchmesser. Die Länge der parallelen Mikrokanalstrukturen kann zwischen 1 und 50 mm, vorzugsweise zwischen 15 und 20 mm variieren.

25 Die Kanalinnendurchmesser des Mikroreaktors können zwischen 50 und 3000 μm variieren. Bevorzugt werden Kanalinnendurchmesser von 100 bis 1000 μm , ganz besonders bevorzugt von 200 bis 300 μm verwendet.

Bei der Reaktion im Mikroreaktor wird bevorzugt mit einer laminaren Strömung der Flüssigkeiten gearbeitet, wobei die Reynoldszahl besonders bevorzugt unter 1000 liegt.

Bei dem Verfahren werden Mikroreaktoren verwendet, die idealerweise mikrostrukturierte passive Mischstrukturen enthalten. Es können jedoch auch
5 einfache T- oder Y-Mischer mit vergleichbaren inneren Kanaldimensionen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Mikroreaktoren mit Glas oder Silizium als Werkstoff verwendet. Darüber hinaus sind auch Reaktoren mit Werkstoffen aus Metall, Keramik oder
10 Emaille einsetzbar.

Erfindungsgemäß vorgesehen sein kann außerdem, mehrere gleiche oder unterschiedliche Mikroreaktoren hintereinander in Serie zu schalten (Mikroreaktorsysteme).

Erfindungsgemäß vorgesehen sein kann weiterhin, dass die Reaktionsmischung
15 nach dem Austritt aus dem Mikroreaktor eine thermostatisierte Verweilstrecke, beispielsweise eine Kapillare aus Teflon, durchströmt. Mikroreaktor und Verweilstrecke bilden dabei ein Mikroreaktorsystem. Die Länge der Verweilstrecke kann in weiten Grenzen relativ frei variiert werden, beispielsweise kann sie 20 bis 100 cm, vorzugsweise 40 bis 80 cm, besonders bevorzugt 50 cm
20 betragen. Der Innendurchmesser dieser Kapillare kann 500 bis 3000 μm , vorzugsweise 800 μm betragen.

Durch den gewählten Kanalinnendurchmesser der Mikroreaktoren / Mikroreaktorsysteme wird ein sehr großes Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis vorgegeben. Dadurch wird eine bevorzugte isotherme Fahrweise realisiert.

25 Bevorzugt werden als Alkohole ein- oder mehrwertige Alkohole eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird als Alkohol Glycerin eingesetzt.

Als Nitriersäure wird bevorzugt ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure im Gewichtsverhältnis von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 eingesetzt. Die konzentrierte Schwefelsäure kann dabei Oleum enthalten. Bevorzugt enthält die konzentrierte Schwefelsäure bis zu 10 Gew.-% Oleum, besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%. Die Reaktion kann aber auch ohne Oleum durchgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Nitratester können Mono-, Di- oder Polynitratester sein. Besonders bevorzugt sind Trinitroglycerin oder Glycoldinitratester.

Bei der Herstellung von Nitroglycerin beträgt das Mol-Verhältnis von HNO_3 zu Glycerin bevorzugt 3 : 1 bis 10 : 1.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Nitratestern in einem Temperaturbereich von 20 bis 50 °C durchgeführt, besonders bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 30 bis 45 °C.

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, ohne dass damit irgendwelche Einschränkungen verbunden sind:

Beispiel 1: Darstellung von Nitroglycerin in einem Mikroreaktor

Die Reaktion wurde in einem aus dem Werkstoff Silizium bestehenden Mikroreaktor (bzw. Mikromischer) nach dem *split and recombine* Prinzip durchgeführt. Hierbei werden Flüssigkeitsströme aufgespalten und nach Durchlaufen unterschiedlicher Wegstrecken wieder zusammengeführt. Die mehrfache Wiederholung dieser Strömungsführung in parallelen Mikrokanälen führt zu einer effektiven Vermischung der Flüssigkeitsströme. Die Mikrokanalstrukturen des Mikroreaktors liegen bei ca. 200 bis 300 µm Durchmesser. Die Länge der parallelen Mikrokanalstrukturen variiert zwischen 15 und 20 mm. Die Edukte Glycerin und Mischsäure (konzentrierte Salpetersäure und 4 Gew.-% Oleum enthaltende konzentrierte Schwefelsäure im Gewichtsverhältnis 1 : 1) wurden

über Spritzenpumpen in den Mikroreaktor gepumpt. Der Mikroreaktor wurde in einem Wasserbad auf 50 °C thermostatisiert. Nach dem Austritt aus dem Mikroreaktor durchströmte die Reaktionsmischung eine 50 cm lange, thermostatisierte Teflonkapillare als Verweilstrecke mit einem Innendurchmesser von 800 µm. Mikroreaktor und Teflonkapillare bilden gemeinsam das Mikroreaktionssystem. Die Volumenströme der Edukte und die Verweilzeit im Mikroreaktionssystem sind in der Tabelle 1 angegeben. Die erhaltene Rohnitroglycerin-Produktzusammensetzung wurde mittels bekannter Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) analysiert. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

V _{Glycerin} / (ml/min)	V _{Mischsäure} / (ml/min)	VWZ / s	T _R / °C	Produktzusammensetzung / %			
				GMN	1,2-GDN	1,3-GDN	%-GTN
0,8	2,75	4,2	50	0,02	0,51	2,27	91,15

V: Volumenstrom; VWZ: Verweilzeit; T_R: Reaktionstemperatur

GMN: Glycerinmononitrat; GDN: 1,2- u. 1,3-Glycerindinitrat; GTN: Glycerintrinitrat

Beispiel 2: Darstellung von Nitroglycerin in einem System aus zwei Mikroreaktoren

Die Veresterung von Glycerin wurde analog Beispiel 1 mit folgenden Abweichungen durchgeführt: Von dem im Beispiel 1 beschriebenen Mikroreaktor wurden zwei Exemplare in Serie geschaltet. Dabei wurde das Reaktionsgemisch, das aus dem ersten Mikroreaktor tritt, auf die zwei Einlässe des zweiten Mikroreaktors aufgeteilt. Die Reaktionstemperatur betrug bei diesem Beispiel 40 °C. Die Volumenströme der Edukte, die Verweilzeit und das erhaltene Ergebnis der HPLC-Analyse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

V_{Glycerin} / (ml/min)	$V_{\text{Mischsäure}}$ / (ml/min)	VWZ / s	T_R / °C	Produktzusammensetzung / %			
				%-GMN	1,2-GDN	1,3-GDN	GTN
0,4	1,36	8,6	40	0,01	0,44	1,93	93,25

V: Volumenstrom; VWZ: Verweilzeit; T_R : Reaktionstemperatur

GMN: Glycerinmononitrat; GDN: 1,2- u. 1,3-Glycerindinitrat; GTN: Glycerintrinitrat

Beispiel 3: Darstellung von Nitroglycerin in einem einfachen T-Mikroreaktor

- 5 Die Veresterung von Glycerin erfolgte in einem aus einem Glas-T-Stück mit einem Kanalinnendurchmesser von 800 μm und einer anschließenden 50 cm langen Teflonkapillare bestehenden Mikroreaktionssystem. Die Volumenströme der Edukte, die Verweilzeit und das erhaltene Ergebnis der HPLC-Analyse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

10 Tabelle 3

V_{Glycerin} / (ml/min)	$V_{\text{Mischsäure}}$ / (ml/min)	VWZ / s	T_R / °C	Produktzusammensetzung / %			
				GMN	1,2-GDN	1,3-GDN	GTN
0,4	1,36	8,6	40	0,02	0,52	2,09	90,83

V: Volumenstrom; VWZ: Verweilzeit; T_R : Reaktionstemperatur

GMN: Glycerinmononitrat; GDN: 1,2- u. 1,3-Glycerindinitrat; GTN: Glycerintrinitrat

- Die in den Beispielen 1 bis 3 erzielten Ergebnisse wurden unter den gleichen Prozessbedingungen auch mit anderen mikrostrukturierten Reaktoren, denen
15 andere Vermischungsprinzipien zugrunde liegen (z.B. Multilamination), erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern, dadurch gekennzeichnet, dass eine Alkohollösung und eine Nitriersäure in einem Mikroreaktor vermischt werden.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanalinnendurchmesser des Mikroreaktors mindestens 50 µm beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanalinnendurchmesser des Mikroreaktors mindestens 100 µm beträgt.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanalinnendurchmesser des Mikroreaktors maximal 3000 µm beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanalinnendurchmesser des Mikroreaktors maximal 1000 µm beträgt.
- 15 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strömung der Flüssigkeiten im Mikroreaktor laminar ist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Strömung der Flüssigkeiten im Mikroreaktor eine Reynoldszahl von < 1000 aufweist.
- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor mikrostrukturierte passive Mischstrukturen enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor T- oder Y- Mischstrukturen enthält.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor aus dem Werkstoff Glas oder Silizium besteht.
- 5 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor aus den Werkstoffen Metall, Keramik oder Emaille besteht.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren unter isothermen Bedingungen durchgeführt wird.
- 10 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor nach dem split and recombine Prinzip oder dem Multilaminationsprinzip arbeitet.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein ein- oder mehrwertiger Alkohol eingesetzt wird.
- 15 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol Glycerin eingesetzt wird.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitriersäure ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure im Gewichtsverhältnis von
- 20 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 eingesetzt wird, wobei die Schwefelsäure ihrerseits bis zu 10 Gew.-% Oleum enthalten kann.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol Glycerin eingesetzt wird und das Mol-
- 25 Verhältnis von HNO_3 zu Glycerin 3 : 1 bis 10 : 1 beträgt.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Mono-, Di- oder Polynitratester.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Trinitroglycerin oder Glycoldinitratester.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C201/02 C07C203/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	STUART NATHAN: "Explosive limit" PROCESS ENGINEERING, 30 January 2004 (2004-01-30), pages 17-18, XP001206550 the whole document	1-5, 10, 14, 15, 18, 19
Y	-----	2-19
Y	"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Ed. Volume 22" 2003, WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA , XP002331803 the whole document ----- -/--	2-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2005

Date of mailing of the international search report

20/07/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cooper, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001505

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
L	<p>ANONYMOUS: "Process and Control engineering new, features and jobs for Process.."</p> <p>INTERNET ARTICLE- PROCESS ENGINEERING ONLINE, 30 January 2004 (2004-01-30), XP002331802</p> <p>Retrieved from the Internet: URL:http://www.processengineering.co.uk/Search/AdvancedSearch.aspx?bSearch=1&sQuickSearchKeywords=nitroglycerine+microreactor&SubmitSearch=Search> 'retrieved on 2005-06-14!</p>	
Y	<p>US 3 053 842 A (MEISSNER FRITZ) 11 September 1962 (1962-09-11) the whole document</p>	16-19
Y	<p>US 2 737 522 A (NILSSON NILS AGNE PERCY) 6 March 1956 (1956-03-06) the whole document</p>	16-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001505

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3053842	A	11-09-1962	NONE	
US 2737522	A	06-03-1956	BE 515328 A	
			CH 308265 A	15-07-1955
			DE 1039049 B	18-09-1958
			FR 1065893 A	31-05-1954
			GB 735888 A	31-08-1955

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
L	<p>ANONYMOUS: "Process and Control engineering new, features and jobs for Process.."</p> <p>INTERNET ARTICLE- PROCESS ENGINEERING ONLINE, 30. Januar 2004 (2004-01-30), XP002331802</p> <p>Gefunden im Internet: URL: http://www.processengineering.co.uk/Search/AdvancedSearch.aspx?bSearch=1&sQuickSearchKeywords=nitroglycerine+microreactor&SubmitSearch=Search</p> <p>'gefunden am 2005-06-14!</p> <p>-----</p>	
Y	<p>US 3 053 842 A (MEISSNER FRITZ)</p> <p>11. September 1962 (1962-09-11)</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	16-19
Y	<p>US 2 737 522 A (NILSSON NILS AGNE PERCY)</p> <p>6. März 1956 (1956-03-06)</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	16-19

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001505

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3053842	A	11-09-1962	KEINE		
US 2737522	A	06-03-1956	BE	515328 A	
			CH	308265 A	15-07-1955
			DE	1039049 B	18-09-1958
			FR	1065893 A	31-05-1954
			GB	735888 A	31-08-1955